# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-064525

(43) Date of publication of application: 08.03.1996

(51)Int.CI.

H01L 21/20 H01L 21/205 H01L 33/00

(21)Application number: 06-198153

(71)Applicant: HITACHI LTD

(22)Date of filing:

23.08.1994

(72)Inventor: SHIGENIWA MASAHIRO

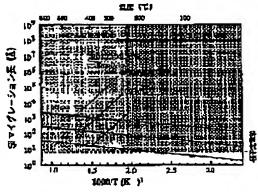
**NISHIDA AKIO** 

**MURAKAMI HIDEKAZU** KUJIRAI YUTAKA

# (54) FORMING METHOD OF CRYSTALLINE PARTICLES AND SEMICONDUCTOR DEVICE (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a process of forming extremely fine size crystalline particles in diameter of 10-40Å to produce unit electronic elements and shortwave Si light-emitting elements having high reliability.

CONSTITUTION: Fine particles in extremely fine size are 🖔 deposited while maintaining the low temperature not exceeding the lower limit substrate temperature for crystalline phase deposition. These amorphous fine particles are made into extremely fine size by heattreating at the temperature exceeding crystallizing temperature. A semiconductor device is structured of the crystalline fine particles held between insulating thin films and further between conductive materials. Next, the conductive materials are impressed with a voltage so as to implant the crystalline fine particles with a tunnel current for emitting light. Such unit elements can form a large-capacity, high-speed low-power LSI and bluegreen light-emitting devices, which realize an optoelectronic system for transferring and processing a large amount of data.





## **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

19.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3256091

[Date of registration]

30.11.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出國公開番号

# 特開平8-64525

(43)公開日 平成8年(1996)3月8日

(51) IntCl.

識別記号

厅内盛迎番号

FΙ

技術表示箇所

H01L 21/20

21/205

33/00

Α

審査開求 未請求 耐求項の数4 OL (全 7 頁)

(21)出顾番号 特圖平8-198153 (71)出頭人 000005108 株式会社日立製作所 (22)出與日 平成6年(1994)8月23日 東京都千代田区神田融河台四丁目6番地 (72) 免明者 茂庭 昌弘 東京都回分守市東亞ケ窟1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内 (72) 発明者 西田 移男 東京都国分寺市東郊ケ窪1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内 (72) 発明者 村上 英一 東京都国分寺市東恋ケ塩1丁目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内 (74)代现人 外现士 小川 助男 母終氏に続く

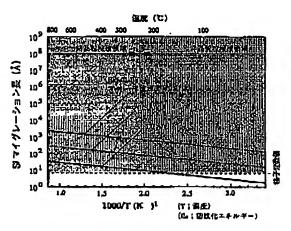
# (54) 【発明の名称】 結風粒の形成方法および半導体装置

#### (57) 【耍約】

【目的】 10 ~ 40 Åの極微小サイズの結晶粒を形成 する技術を提供し、高價額性の単一電子索子および短波 長発光のSi発光索子の製造を可能ならしめることにあ る。

【効果】 単一電子索子を用いた大容量・高速・低消費電力のLSIと、皆~緑色光素子とを用いて、大量データ転送・処理の光/電気融合システムを実現することが可能になる。

図1





特別平8-64525

#### 【特許請求の範囲】

【開来項1】 異種基板上に結晶粒を形成する方法において、結晶粒の構成元素を一旦非晶質像小粒として地積し、これを熱処理することにより結晶化することを特徴とする結晶粒の形成方法。

【翻求項2】上記構成元素の地積が、真空中の原子・分子ピーム輸送により行なわれる特許請求の範囲第1項記載の結品粒の形成方法。

【 請求項3】上記結晶粒の構成元素がSiであり、基板の材料がSiO2である特許請求の範囲第1項記載の結 /0 晶粒の形成方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、結晶粒を異種材料の上に形成する方法に係わり、特に、量子サイズ効果の発する微小結晶粒を形成する方法に関する。また、本発明は、単体で、もしくはSi 4種回路に搭載して光インター・コネクト用発光素子として用いる半導体装置に関する。

#### [0002]

【従来の技術】エレクトロニクスのサプシステムである 大規模集積回路(Large Scale Integrated circuit: L SI)は、柔子を微細化することで大容量・高速・低消 **費電力の性能を飛躍的に向上させてきた。しかし、今や** 微細化は、従来の奈子の動作原理の限界と目される0.1 μπの壁を目の当たりにするところまで来た。0.1μm 以降は、新たな脚作原理の電子紫子がLSIの発展を担 わなければならない。新たな索子とは、超微細構造で発 現する量子サイズ効果を利用したもので、特に、その原 理の簡潔さから、100 A以下のサイズの微小結晶粒に発 現するクーロン・ブロッケイド現象を用いた単一電子楽 子が主眼である。最近では、単一電子楽子に関する理論 **計算や、原理実験の結果が多く報じられるようになり、** その進展は著しい。しかしまた、この素子が新しく座業 を支えるようになるためには、素子製造技術の開発も欠 かせない。この分野はまだ黎明期にある。発明者らは、 先に、SiO2上で生ずるSi原子のマイグレーション とその後の凝集現象により微小結晶粒を形成する技術を 報告した。

【0003】また、今後のエレクトロニクスの潮流における新しい重要なうねりは、電子回路と光通信との融合である。光ファイバによるデータの双方向大量伝送と高速LSIによるデータ処理が、アメリカでも日本でも、職場でも家庭でも日常の光景になる。その際、LSIと光ケーブルとの接続部に光/電気変換案子が必要である。受光発光素をとしてはGaAs 系の化合物半導体素子

が代表的であるが、電子回路の主流であるSiLSIに 搭載出来ない。SiとGaAs が互いにドーパントの関係 にあり、化学的に相性が悪いためである。したがって、 Siを用いた光/韓気変換素子が求められる。Si受光 **翠子は、これまでにも開発の歴史があり、フォト・ダイ** オード、フォト・トランジスタなど、実用化もされてい る。しかし、発光に関しては、Siが間接選移型のパン ド構造を有するため実現が難しく、多孔質Siの可視発 光が発見された近年ようやく研究・開発が始まった。多 孔質Siは、B極化成で生ずるSiの虫食い現象により 得られるもので、ジャパニーズ・ジャーナル・オブ・ア プライド・フィジクス (Japanese Journal of Applied Physics) 第31巻 (1992年) 第L1219頁から 第L1222頁において論じられているように、近径 1 50 ~ 280 AのSiO2 の粒によりなり、その中に、 SiO2 粒の1/3程度の直径 (50~80 A) のSi 粒が内包されている。Si粒のサイズが100 A以下と極 めて小さいため、量子サイズ効果によりバンド構造が直 接遷移型にシフトレ、発光が可能である。この陽極化成 法では、Si粒のサイズを化成電流密度によって結果的 に制御している。このため、大量データ伝送に望ましい 商周波数帯域すなわち青~緑色の短波長域の発光に必要 な特に微小な 10 ~ 40 AのS i 粒を制御して形成する ことは難しい。

#### [0004]

20

30

40

【発明が解決しようとする課題】単一電子素子は、(e+e)/2C (C;微小粒の静電容量,e;素電荷量)が kT (T=300K) より大きな時に安定して動作する。Cは粒が小さいほど小さい。計算によれば、10~80 Aが案子動作のための該当範囲である。しかし、特に信頼性が必要な場合には、(e+e)/2C と kT の違いを十分大きく取る必要があり、10~40 Aがこれに応える粒径範囲になる。一方、Si発光素子においては、粒径が発光波長に対応しており、背~緑色の発光には 10~40 AのSi 微小粒が求められる。いずれの場合も、10~40 Aの極微小径でSi粒を形成する技術が必要である。

【0005】発明者らが先に報告した結晶粒の形成技術は、基板温度とSiの堆積速度を制御して所望のサイズの結晶粒を堆積するものである。基板温度を低温化し (ただし、Siが結晶相で地積する240℃が下限)、

地根速度を高速化すれば、10~40 AのSi結晶粒を形成することも可能である。しかし、このように特にサイズが小さい微小粒を形成する場合には面内均一性や製造装置に関連して問題が生ずる。

【0006】例えば、20 Aの微小粒を20 Aの間隔で形成しようとすると、連続膜の膜厚に換算して2 A程度の堆積をすることになる。1 A/sec. (図1参照,850℃)で堆積するなら堆積時間は2秒ということになる。ところで、堆積開始、停止のためにビーム・シャックを50 開閉すれば、51 限射ビームの断面形状は、シャッタが

05:53pm

10

**特開平8-64525** 

3

横切るのに対応して非対称に変形する。この間、基板へ のSi照射は不均一になり、地積量の基板筋内均一性は 低下する。開閉の遷移時間が定常照射の時間に比べて充 分短ければこの問題は無視できる。しかし、遷移時間が たかだか 0.3 秒であっても、堆積時間が2秒と短かけ れば、避移時間の割合は3割に違し、寒原のところ、無 視できない。

【0007】また、通常、膜厚の基板面内均一化のため に堆積中に延板回転を行なうが、均一化を達成するため には、地積終了までに最低でも1回転させなければなら ない。これは、地稜時間2秒に対して 30 rpm の回転速 度に相当する。実際には、均一化の効果を充分値かせる ため10回転くらいは必要で、300 rpm の回転速度が必 要である。300 rpm というのは英空内駆動装置としては 速い回転速度であり、この場合、装置の故障頻度の増加 という問題が生ずる。

【0008】これらの問題を回避するには、より低速で 5 i 粒を地積できる技術が必要になる。従来法では、堆 預速度を低速化すると、Si原子のマイグレーション長 が長くなるため結晶粒サイズが大きくなってしまい、10 20 ~ 40 人の極微小サイズの粒堆糖は出来ない。

【0009】本発明の課題は、高信頼性の単一電子業子 および育~緑色発光のSi発光索子製造のために、10 ~ 40 人の極微小サイズの結品粒を制御して形成する技 術を提供することである。また、Si発光索子に関して は、本発明で形成した微小粒を利用した素子構造も提供 する。

# [0010]

【課題を解決するための手段】10 ~ 40 Aの極微小サ **発明の手段は次のとおりである。まず、基板温度を結晶** 相地機の下限温度(240℃)以下にまで低温化し、非 晶質Si微小粒を地積する。次に、結晶化温度(240 ℃)以上の熱処理を行ない、これを結晶化する。

【0011】また、本発明で形成した微小粒を用いて発 光楽子をなすためには次の構造を構成する。即ち、10 ~ 40 人の極微小サイズの結晶粒の上下を薄い絶縁性の 膜ではさみ、さらにその上下を導電性材料ではさんだ構 造を形成する。この構造において導館性材料間に配圧を かけることにより、微粒子において殆光現象を生ぜしめ 劈開面)発光させるものと、電極側から(基板の平面) 光を取り出すものがある。後者の場合には、絶縁性の膜 および取り出し側の導動性材料に透明な材料を用いる。 徴粒子の層は一層でも複数層でもよい。

### [0012]

【作用】10 ~ 40 Aの極微小サイズの結晶粒を低速地 秒で形成する手段について。

【0013】本発明の製造力法は、微小粒を乗せる絶縁

衆からなる原子もしくは分子を気相中から供給する。絶 **秘膜を昇風しておくことにより、膜上に供給した構成元** 翠に熱エネルギーを与え、腰上移動(マイグレーショ ン)、及びマイグレーションの結果として出会った元粱 どうしの疑集を可能にする。Si原子をSiO2 膜表 面に風射したときの、膜嵌面におけるSI原子のマイグ レーション長を基板温度の関数として図1に示す。マイ グレーションが終了した時点で磁集が生じSi粒が発生 するため、マイグレーション長はおおよそSi粒の発生 間隔に相当し、間隔いっぱいにSi粒を成長させるとき の粒径にも相当する。

【0014】マイグレーション長は、図1に示すよう に、 
基板温度およびマイグレーション 
和の供給速度 (地 レーションのために供給されるエネルギーが減るので、 マイグレーション長は減少する。供給速度(堆積速度) を上げれば、単位面積当たりに存在するマイグレーショ ン種の数が増加し、互いに出会う確率が増加する。わず かの移動距離で他のマイグレーション種と出会い合体し て凝集体となり移動が停止してしまうので、マイグレー ション長はやはり短くなる。延板温度と堆積速度を駆使 して所望のサイズの結晶粒を堆積しようというのが従来 法である。この方法では、結晶相で堆積する温度に下限 があるため、既に述べたように、極微小サイズで微小粒 を形成しようとすると無視できない困難が生ずる。参考 のため従来法の堆積条件領域を図1中にライトグレーの 傾城 (領域1) で示す。

【0015】本発明は、結晶相堆積の下限温度よりもさ らに充分に基板温度を低温化してSiを堆積する。こう イズの結品粒を1Å/88c. 以下の低速堆積で形成する本 30 することで、図1に示すように、遅い堆積速度でもマイ グレーション長を充分短くすることができる。(本路明 の地積条件領域は、図1中、ダークグレーで示した領域 (領域2) である。特性線のうち、この領域に入ってい る部分が地積条件になる。なお、結晶構造の最小単位の サイズである格子定数よりもマイグレーション長の短い 領域は微小粒地側には使わない。結晶の最小構造よりも 小さい粒が堆積するので、結晶たり得ないからであ る)。しかし、紡品化温度より低温であるため、従来法 のように地積工程それだけで結晶粒を得るわけにはいか ない。微小粒は非晶質状態で堆積する。堆積後に結晶化 温度以上の温度で熱処型することにより、固相成長が生 じ非晶質微小粒は結晶相に巡移する。

> 【0016】10 ~ 40 Aの極微小サイズの結晶粒を用 いた発光案子における作用について。

【0017】絶縁性の膜を薄く形成しておくことによ り、これをはさむ導電性材料(値極として用いる)に館 圧をかけたとき、膜中にトンネル電流が流れる。絶縁性 の膜は極微小結晶粒を挟み込んでいるから、トンネル電 流は微小粒によるポテンシャルの井戸を介して流れる。 **禊を所望の温度に加熱しつつ、これに、微小粒の構成元 50 即ち、微小粒に電流が注入される。ポテンシャルの井戸** 

(4)

特朗平8-64525

-

にキャリアが注入されれば、キャリアの再結合が生ずる。この時、微小粒は量子サイズ効果により直接遷移型のパンド構造にシフトしているから、再結合により主としてフォトン即ち光が放出される。絶縁性の膜や電極に透明のものを使えば、これらのものを透過して光が放出され、電極側に光の出口を設けることができる。透明材料の例としては、絶縁膜、導電膜で、それぞれ、SiO2やボロンノリン添加ガラス、および、Indium tin oxide (170)、などがある。

#### [0018]

## 【実施例】

(実施例1) 本発明の製造方法により、直径 20 Aの結晶Si微小粒を形成し、それをチャネルに用いて単一電子トランジスクを作製した例について述べる。

【0019】まず、作製したトランジスタの構造を図4 (c)に示す。ソース端子9、ドレイン端子10間に電圧をかけ結晶Si微小粒5を介してソース・ドレイン間電流を流し、この電流をゲート端子8に配圧がかかっていない時は、微小粒5において量子サイズ効果によって発現するクーロン・ブロッケイド現象のため、電流は流れない(OFF状態)。ゲート端子8に電圧をかけ微小粒5間のトンネル抵抗を量子抵抗(h/4(e\*e),h;プランク定数、e; 案整荷量)以下にすれば、クーロン・ブロッケイドが破れて、電流が縦れる(ON状態)。

【0020】以下、結晶SI微小粒およびそれを用いた 単一種子トランジスタの作製について順に説明する。抵 抗率 0.003 Qcm の低抵抗Siウェハ1を用い、通常の 選択酸化法により、索子形成領域以外の表面に厚さ 260 0 AのSiO2 膜2を形成し、素子分離領域とした (図2(a)参照)。次に、このウェハを酸素雰囲気中 で熱処型し、索子形成領域の表面に厚さ 40 AのSi O2 膜2を形成した(図2(b)参照)。この上に、 CVD法により厚さ 1000 Aのタングステン膜3を堆 積し、これをマスクを用いたドライ・エッチングにより 図2(c)に示すようにパターニングした。これらは最 終的にはそれぞれソース、ドレインとして用いる。

【0021】試料を超高真空槽に導入して 125 ℃に加熱し、この返度に保持しながら、電子ビーム蒸着法により、基板のSiO2 膜2 要面へ 0.1 A/sec. の地積速度でSi原子を供給した。これにより、試料表面に直径20 A. 高さ 10 人の半球形非品質Si微小粒4を 20 Aの間隔で 形成した(図3(a) 参照)。この時、堆積所要時間は20秒であり、30 rpm の速度で基板を10回転させた。この後、500 ℃に昇湿し、1時間の熱処理を行なって、非晶質Si微小粒4を結晶化した。【0022】次に、SiH4、O2, PH3, B2H5 を原料ガスに用いた化学気相堆積法(Chemical Vapor Deposition; CVD)によりボロン/リン添加ガラ

【0023】再びタングステン膜3をCVD法により地積し、マスクを用いたドライエッチングでゲート電極7の形状に成形した(図3(c)参照)。

【0024】層間絶縁膜としてSiO2 膜2をCVD 法により堆積し(図4(a)参照)、集積回路の製造工程において通常に行なわれるとおり、配線(図4(b) が用)及びパッシベーション膜形成を行ない、ゲート端子8、ソース端子9、ドレイン端子10、底板電位端子11を形成した(図4(c)参照)。

【0025】 拡板電位端子11およびソース端子9を接地し、ゲート端子8に負、ドレイン端子10に正の電圧を印加してこの半導体装置の動作を調べ、ゲート電圧によってドレイン電流がねらいどおり ON/OFF することを確認した。

【0026】(実施例2)本発明の製造方法により、直径20 Aの結晶Si微小粒を形成し、それを用いてSi 発光索子を作製した例について述べる。

【0027】まず、作製したSi発光素子の構造を図6 (c)に示す。上部電極13、下部電極14間に電圧を かけてトンネル電流を流し、結晶Si微小粒5にキャリ アを注入することにより発光を得る。

【0028】以下、作製の流れにしたがって順に説明する。抵抗率 0.003 Qcm の低抵抗Siウェハ1を用い、 油常の選択酸化法により、衆子形成領域以外の表面に厚 さ 2500 Å の酸化膜を形成し、衆子分離領域とした

(図5 (a) 参照)。次に、このウェハを酸素雰囲気中で熱処理し、衆子形成個域の袋面に厚さ 30 Å のSi O2 膜2を形成した(図5 (b) 参照)。

【0029】試料を超高真空쐠に導入して 125 ℃に加熱し、この温度に保持しながら、電子ビーム蒸着法により、基板のSiO2 膜2表面へ 0.1 A/sec. の堆積速度でSi原子を供給した。これにより、試料表面に直径・20 A, 高さ 10 Aの半球形非晶質Si被小粒4を 20 Aの間隔で 形成した (図5 (c) 参照)。この時、堆積所要時間は20秒であり、30 rpm の速度で基板を10回転させた。この後、500℃に昇温し、1時間の熱処理を行なって、非晶質Si被小粒4を結晶化した。

【0030】次に、SiH4, O2, PH3, B2 H5 を原料ガスに用いた化学気相堆積法 (Chamical Va por Deposition: CVD) によりボロン/リン添加ガラ ス6を増積し、これを800℃の熱処理によるリフロー で表面を平均化し、結晶SI微小粒5のないところで厚 さ40 Å、あるところで厚さ30 Åとした(図6 (a) 参照)。

 (5)

特別平8-64525

7

で所望の形状の上部電極13に成形した。更にこの上部 電極13をマスクとしてボロン/リン協加ガラス6のエ ッチングを行ない、電極領域以外のボロン/リン添加ガ ラス6および結晶Si微小粒5を除去した(図6(b) 参照)。これは、結晶Si微小粒5を伝わって上部電極 13間に不要な電磁が流れるのを防ぐためである。

【0032】その後に、集積回路の製造工程において通常に用いられている技術を使って、パッシベーションと配線を行ない、素子作製を完了した(図6(c) 参照)。

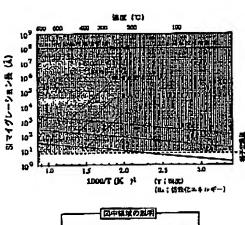
【0033】こうしてできた素子の上部電極端子15と下部電極端子16に電圧を印加し観察したところ、背色発光が観察された。即ち、本発明により所望の発光索子が作製できたことを確認した。

#### [0034]

【発明の効果】本発明によれば、高個類性の単一配子素子および青~緑色発光のSI発光薬子が作製できるため、単一配子索子による大容量・高速・低消費電力のLSIと青~緑色SI発光素子を用い、大量データ転送・

[図1]

图 1



formal and comment and a second second

処理の光/電気融合システムを実現することが可能になる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法の原理を説明する図である。

【図2】第1の実施例を示す図である。

【図3】第1の実施例を示す図である。

【図4】第1の実施例を示す図である。

【図5】本発明の半導体装置の構造と第2の実施例を示す図である。

10 【図6】本発明の半導体装置の構造と第2の実施例を示す図である。

## 【符号の説明】

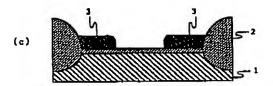
1…Siウエハ、2…SiO2 膜、3…タングステン 膜、4…非晶質Si微小粒、5…結晶Si微小粒、6… ボロン/リン添加ガラス、7…ゲート電極、8…ゲート 端子、9…ソース端子、10…ドレイン端子、11…基 板電位端子、12…Indium tin oxide (ITO) 膜、13…上部電極、14…下部電極、15…上部電極端子、16…下部電極端子、16…下部電極端子。

[図2]

图 2



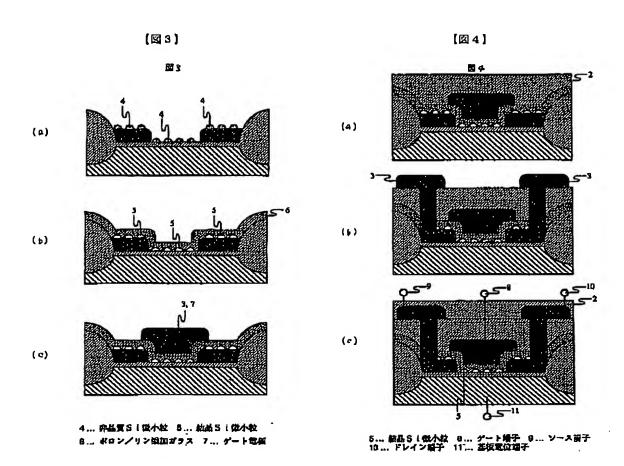




1...Siウェハ 2...SiOz感 3... タンダステン區

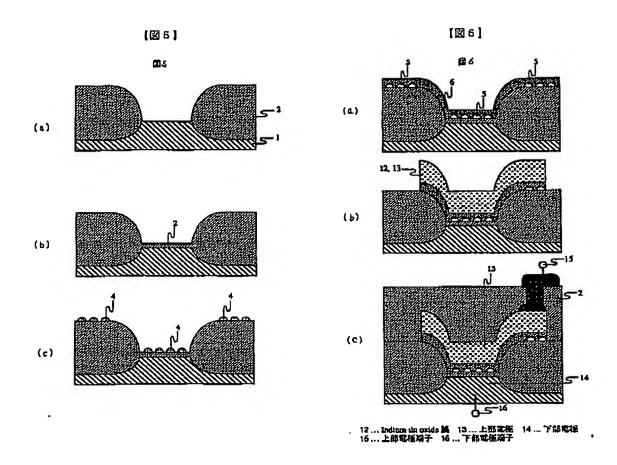
(6)

**将照平8-64525** 



(7)

**特開平8-64525** 



フロントページの続き

(72) 発明者 鯨井 裕 東京都園分寺市東恋ケ礁1 プ目280番地 株式会社日立製作所中央研究所内

```
From-B S T Z
```

```
【公報福別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第7部門第2区分
【発行日】平成13年6月8日(2001.6.8)
【公開番号】特開平8-64525
【公阴日】平成8年3月8日(1996.3.8)
【年通号数】公開特許公報8-646
【出願番号】特顧平6-198153
【国際特許分類第7版】
 H01L 21/20
     21/205
     33/00
[FI]
 H01L 21/20
     21/205
     33/00
```

## 【手統補正由】

【提出日】平成12年4月19日(2000.4.1

【手統補正1】

【補正対象部類名】明細審

【補正対象項目名】特許翻求の範囲

【補正方法】変更

【補正內容】

【特許訓求の範囲】

【助求項1】 異種基板上に結晶粒を形成する方法におい て、結晶粒の構成元素を一旦非晶質微小粒として堆積 し、これを熟処理することにより結晶化することを特徴 とする結晶粒の形成方法。

【間求項2】上記構成元素の堆積が、真空中の原子・分 子ピーム輸送により行なわれる調求項1記載の結晶粒の 形成方法。

【請求項3】上記結晶粒の構成元業がSiであり、基板 の材料がSiO2である<u>酸水項1</u>記載の結晶粒の形成方

【請求項4】請求項1乃至3のいずれかに配敝の結晶粒 の形成方法によって形成された結品粒が、腹結晶粒より もエネルギー・ギャップの大きい材料で<u>はさまれ</u>、それ がさらに電極ではさまれた構造を具備してなり、前配電 極間に低圧がかかることにより低荷が前配結晶粒に注入 され、該結晶粒が発光する半導体装置。

【請求項5】請求項1万至3のいずれかに記載の結晶粒 の形成方法によって形成された結晶粒が、該結晶粒より もエネルギー・ギャップの大きい材料ではさまれ、それ がさらに電極ではさまれた構造を具備してなり、前記電 極間に電圧がかかることにより電荷が前配結晶粒に注入 される半導体装置。

【<u>闘求項6</u>】結晶粒と電極とを具備してなり、前配電極 間に電圧がかかることにより電荷が前記結晶粒に注入さ れる半導体装置。